

1.6
3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-83832

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)9月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/28		Z		
A 2 3 L 3/3436	5 0 1			
B 0 1 J 20/02		B		

発明の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-146008	(71) 出願人	999999999 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	昭和61年(1986)6月24日	(72) 発明者	井上 義彰 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内
(65) 公開番号	特開昭62-234544		
(43) 公開日	昭和62年(1987)10月14日		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-139687		
(32) 優先日	昭60(1985)6月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-157640		
(32) 優先日	昭60(1985)7月17日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-258644		
(32) 優先日	昭60(1985)11月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-291939		
(32) 優先日	昭60(1985)12月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	雨宮 弘治

(54) 【発明の名称】 シート状脱酸素剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状物質、鉄粉、水および電解質からなる混合物を抄紙によりシート状に成形してなり、ガーレ式透気度が50,000sec/air100ml以下であることを特徴とするシート状脱酸素剤

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明はシート状脱酸素剤に関する。さらに詳しくは、繊維状物質、鉄粉、水および電解質を含有してなる組成物を抄紙によりシート状に成形してなること特徴とするシート状脱酸素剤に関する発明である。

〔従来の技術〕

従来より、脱酸素剤は鉄粉または還元性有機物を主剤とした薬剤を通気性包材からなる小袋に充填したものが使用されている。この脱酸素剤包装体は食品等の被保存物

と共に、非通気性包材からなる袋に密閉同封し、袋内の酸素を脱酸素することによって食品の保存を行うものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の小袋状の脱酸素剤は次の様な欠点があった。すなわち、(1) 食品と共に袋に同封されているので誤食の危険性がある、(2) 脱酸素剤の大きさには限度があって極端に小さいものが作れないので収納スペースの小さい収容容器には適当できない、(3) 入れ物の蓋が小さい場合には固定することができない、(4) 被保存物質が入っている袋のサイズが例えば30mm位の様に小さい場合には小袋状脱酸素剤を封入できない、(5) トレイに固定するときには厚みが大きくなってトレイの製造及び固定がむずかしい、(6) 袋に入っている脱酸素剤の原料が塊状になりやすいため、空気との接触面積が小さく

なり所望の脱酸素速度を得るには潜在的な酸素吸収能力に比較して大過剰の脱酸素剤原末を必要とする。これらの欠点を除くために種々の研究を行った結果本発明を完成するに至った。

本発明は食品、その他収容物の包装体内壁面に固定することができ、かつ、任意の形状で 사용할 ことができ、さらに短時間で脱酸素効果を果たすことができるシート状脱酸素剤およびその製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、この発明は、繊維状物質、鉄粉、水および電解質からなる混合物を抄紙によりシート状に形成してなり、ガーレ式透気度が50,000sec/air100ml以下であることを特徴とするシート状脱酸素剤を提供するものである。

本発明において繊維状物質は鉄粉、水または電解質の担体の役目をなすものであり、空気中の酸素と鉄との接触面積を大きくし、かつ酸素の透過性を高めるために使用するものである。この繊維状物質は天然繊維または合成繊維からなるものであり、幅が0.2mm以下、長さが0.1～20mmのものが好ましい。具体的にはパルプまたはアクリル繊維、ナイロン繊維、ビスコースレイヨン、ビニロン、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる繊維、ポリエステル繊維、木綿、麻、羊毛、アスベスト繊維等およびその混合物が用いられ、好ましくは、パルプ、ポリエチレン繊維、麻等が用いられる。さらに、上記繊維状物質を二種以上組合わせて用いることを可能である。

鉄粉は脱酸素剤の主成分である。この鉄粉の種類としては酸素を吸収する能力を有するものであれば、特に限定されないが、具体的には鉄としては還元鉄、噴霧鉄または電解鉄等が用いられる。鉄粉は繊維状物質と良く混合するために、一般的には粒径が0.25mm以下、好ましくは0.15mm以下であり、かつ、0.05mm以下の粒径をもつ鉄分が全鉄分量の50重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれるものを用いる。0.05mm以下の粒径の鉄粉の比率が50%より小さい場合は、繊維状物質と分離する鉄粉の割合が増加し、シート状脱酸素剤の中に鉄粉を効率よく保持できない。

電解質は鉄粉の脱酸素速度を促進するものであり、例えば、硫酸塩、ハロゲン化物、炭酸塩または水酸化物等である。これらの塩類の中で好ましいのはハロゲン化物であり、さらに好ましくは、NaCl、CaCl₂、MgCl₂、FeCl₂またはFeCl₃である。これらは水に溶解させて用いることが望ましい。

本発明のシート状脱酸素剤において、必須成分は繊維状物質、鉄粉、水および電解質であるが、これらに、通常、紙を抄造する際に用いるサイズ剤、填料、着色剤、紙力増強剤、撈水撈油剤等を適宜併用することもでき

る。

本発明のシート状脱酸素剤においては、その透気度はJIS P-8117で規定されるガーレ式透気度が50,000sec/air100ml以下、好ましくは5,000sec/air100ml以下に調節される。透気度50,000sec/air100ml以上では脱酸素速度が小さく実用的ではない。

本発明にかかる脱酸素剤は所定量の繊維状物質、鉄粉、水、電解質を懸濁させ、その懸濁液を汙過し、さらに、50重量%以下、好ましくは、40重量%以下の含水率になるまで脱水してシート状に成形される。

懸濁液中に占める固形物の割合は、繊維状物質、鉄粉、水および電解質の和を基準として0.5～15重量%、好ましくは、1～9重量%である。懸濁液中に占める繊維状物質の割合は、繊維状物質、鉄粉、水および電解質の和を基準として0.01～12重量%が好ましく、0.1～3重量%がより好ましい。懸濁液において、鉄粉の場合は、繊維状物質、鉄粉、水および電解質の和を基準として0.045～12重量%の割合、好ましくは0.1～3重量%の割合で用いられる。電解質は通常、水に溶解させて用いられるが、その量は、懸濁液中で、繊維状物質、鉄粉、水および電解質の和を基準として0.1～10重量%である。なお、ここで固形物とは、懸濁液中において水に溶解せず固体で存在するものをいう。

本発明のシート状脱酸素剤の製法の一例を示すと以下の通りである。

すなわち、まず、電解質を溶解した水に繊維状物質をパルパーを用いて懸濁させ、リファイナーにて軽度叩解した後、鉄粉および必要に応じてその他の添加剤を入れて、よく混合懸濁させ、抄紙機に通して、ワイヤーにて汉過し、吸引脱水後、プレスでさらに脱水し、含水率10～50重量%、好ましくは20～40重量%として、このシート状脱酸素剤を得ることができる。

さらに、このシートはドライヤーを通して、乾燥して用いることも可能である。乾燥したシート状脱酸素剤は水分含有量の高い食品の保存に好適な脱酸素剤となる。かくして得られるシート状脱酸素剤は、鉄粉が繊維状物質100重量部に対して一般的には10～5,000重量部、好ましくは10～1,000重量部含有されている。また、電解質は繊維状物質100重量部に対して一般的には0.01～900重量部、好ましくは0.02～100重量部含有されている。さらに、水は繊維状物質100重量部に対して0.1～1,200重量部、好ましくは1～400重量部含有されている。

本発明においてシート状とは、厚さ0.1～10mm、好ましくは0.1～5mmのものを意味する。

本発明のシート状脱酸素剤は、汉過、脱水、必要に応じて乾燥したシートとして、食品等被保存物と共にガスバリアー性の容器内に密封して用いることができるが、このシート状脱酸素剤は他の素材で被覆または被包することにより、食品等の充填物（または収容物）とシート状脱酸素剤とを隔離し、このシート状脱酸素剤中の成分が

食品等に移行して汚染させることを防止することもできる。

たとえば、第1図、および第2図に示すごとくシート状脱酸素剤10の表面に酸素透過性樹脂の皮膜11を被覆する。この際に使用する樹脂としては、水または有機溶媒に対してエマルジョンになるものであれば特に制限はされないが、塩化ビニル系、アクリル系、シリコン系、シリコンアクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン系等の樹脂の単体または共重合体あるいはこれらの混合物からなる樹脂組成物が用いられる。これらの中で、実用上、好ましいものは、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、シリコン樹脂、シリコンアクリル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン系等である。

これらの樹脂の皮膜を脱酸素剤に被覆する方法としてはエマルジョンになっている樹脂液を適宜の方法で被覆した後乾燥する方法等が採られる。

樹脂の皮膜の厚さは、一般的には $0.1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である。また、皮膜の酸素透過速度は一般的には $1,000 \text{ml/m}^2 \text{Datm}$ 以上、好ましくは $10,000 \text{ml/m}^2 \text{Datm}$ 以上である。

また、このシート状脱酸素剤10の表面を被覆する方法として、酸素透過度が $1,000 \text{ml/m}^2 \text{Datm}$ 以上のフィルム、シートまたはラミネートフィルムを用いてもよい。第3図はその具体例を示すものであって、包装材料“A”として紙、不織布または微多孔膜13の両面（片面であってもよい。第4図はこの場合の具体例を示すものである。）に有孔または無孔プラスチックフィルム14および有孔プラスチックフィルム14'をラミネートしたものをを用い、これを二つ折りにし、その間に包装材料“A”より小さくしたサイズのシート状脱酸素剤10を挿入し、ついで包装材料“A”の周縁部を熱シールして完成する。

そのほか、第5図に示すごとく、シート状脱酸素剤10の一方の面に紙、不織布、合成パルプ紙または微多孔膜等の通気性シート15を配し、他方の面にプラスチックフィルム16を配し、シート状脱酸素剤16を囲むようにして周縁部を熱シールして包装するようにしてもよい。

いずれもシール部分に位置するプラスチックフィルムはポリエチレン等の低軟化点フィルムが望ましい。不織布としては、湿式、乾式、スパンボンド等いずれも好適に用いられるが、特に、ポリエチレン不織布であるタイベック（TYVEK、商品名、Du Pont社製）、アルト（ALT、商品名、阿波製紙（株）製）が耐水性の面から好ましい。微多孔膜としては、通常、極微多孔を有しガーレ式透気度 $0.01 \sim 10,000 \text{sec/air} 100 \text{ml}$ であって常温で水を通さない合成樹脂フィルムであり、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化エチレン樹脂などで例示される合成樹脂のフィルムの延伸、異物を含有するフィルムからの異物抽出、異物を含有するフィルムからの

異物抽出後の延伸、不織布の積層繊維の束の交錯分散後の熱プレス、フィルムへの電子線等の照射などによって得られる合成樹脂フィルムが用いられる。具体的にはジュラガード（商品名、Celanese Corp.製）、NFシート（商品名、徳山曹達（株）製）等が好適に用いられる。紙、不織布、微多孔膜の両面にプラスチックフィルムをラミネートする場合、外側のフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ナイロン／ポリエチレン、延伸ポリプロピレン／ポリエチレン等が望ましい。これら包装材料の厚さは適宜であるが、通常 10mm 以下、好ましくは 5mm 以下である。

シート状脱酸素剤を包む包装材料の少なくともその一部は、酸素透過度 $1,000 \text{ml/m}^2 \text{Datm}$ 以上であることが望ましく、その例としては前記の紙、不織布、微多孔膜、さらには、これらの片側または両側に有孔プラスチックフィルムおよび／またはたとえば、ワリフ、クロス、クレネットまたはソフのごとき格子状の補強材、具体的にはたとえば日石ワリフ（商品名、日石合樹製品（株）製）、ダイヤクロス（商品名、ダイヤテックス（株）製）、クレネット（商品名、（株）クラレ製）またはソフネット（商品名、新日本ソフ（株）製）等のラミネートしたシート、および、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリエチレンアイオノマー、ポリメチルペンテン、シリコン樹脂等のフィルムも用いられる。

さらに、第6図に示すごとくシート状脱酸素剤10の周辺部（たとえば $3 \sim 10 \text{mm}$ ）を低軟化点樹脂17で囲い、その後、シート状脱酸素剤10の両面に上記通気性包装材料を包むフィルムまたはシート18、19を配してラミネートすることもできる。この場合、シート状脱酸素剤10中の内容物の染み出しを抑えることができるので好ましい。この場合の低軟化点の樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンアイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体等が用いられる。

さらに、第7図に示すごとく、包装材料として上述のごとき低軟化点樹脂層20を内側層として含む通気性ラミネートフィルムを用い、その間にシート状脱酸素剤10を挟着させ、周辺部をヒートシールしたラミネート構造としてもよい。なお、上記ラミネートフィルムの外層21は上述のごとき通気性フィルムまたはシートが適宜用いられる。この場合、ラミネートフィルムの低軟化点樹脂層20相互がヒートシールされるから、上記同様、内容物の染み出しを防止できる。上記ラミネート構造の圧着方法としては一般には熱ラミネート、ドライラミネート、ウェットラミネート、押し出しラミネート等の方法が用いられる。

〔実施例〕

実施例1

長さが $2 \sim 7 \text{mm}$ 幅が $0.03 \sim 0.05 \text{mm}$ であるセルロース繊維を主成分とした針葉樹パルプ 100g と、粒径が 0.15mm 以下

であり、かつ、0.05mm以下のものの割合が80重量%を占める鉄粉350gを、NaCl 60gとともに水7,000mlに懸濁させ、直径600mmの汙紙内に懸濁液を入れ、吸引汙過をした。汙過直後で含水率40重量%の脱酸素剤をロールプレスで圧縮して含水率30重量%になるまで脱水した。

かくして得られたシート状脱酸素剤は1.5mmの厚さを有しており、パルプ100重量部に対して鉄粉350重量部、NaCl 2重量部、水195重量部の組成からなっていた。

実施例 2

実施例 1 で得られたシート状脱酸素剤を9cm×9cmに切断し、空気量 1、25℃で密封保持したところ、12時間で酸素濃度が0.1%以下となり実用上十分な脱酸素速度を有していた。

実施例 3

実施例 1 のシート状脱酸素剤をさらに、85～95℃の乾燥

器内で含水率2.1%まで乾燥した。かくして得られたシート状成形体は1.4mmの厚みを有しており、パルプ100重量部に対して鉄粉350重量部、NaCl 2重量部、水9.7重量部の組成からなっていた。

実施例 4

実施例 3 で得られたシート状脱酸素剤を9cm×9cmに切断し、空気量 1、RH100%、25℃で密封保持したところ、15時間で酸素濃度が0.1%以下となり、実用上十分な脱酸素速度を有していた。

実施例 5

実施例 1 および実施例 3 と同様の方法で繊維状物質、鉄粉の粒度、電解質を変えてシート状脱酸素剤を製造した。このシート状成形体を9cm×9cmに切断し、空気量 1、RH100%、25℃で密封保持した。このシート状脱酸素剤物性測定結果を第 1 表に示した。

第 1 表

繊維状物質		針葉樹パ ルプ	針葉樹パ ルプ	PE繊維 幅0.1mm 長さ5～15mm	針葉樹パ ルプ 50g PE繊維 50g	針葉樹パ ルプ	PE繊維 幅0.1mm 長さ5～15mm	針葉樹パ ルプ 50g PE繊維 50g
鉄粉粒 度1)	0.15mm以下(%)	100	100	100	100	100	100	100
	0.05mm以下(%)	80	60	80	80	60	80	80
電解質		CaCl ₂	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
脱水		プレス	プレス	プレス	プレス	プレスおよび乾燥	プレスおよび乾燥	プレスおよび乾燥
物性測 定結果	厚み (mm)	1.5	1.4	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5
	含水率 %	37	35	30	25	3.0	1.2	1.9
	透気度2)	2	2	4	4	2	4	4
	酸素濃度0.1% 到達時間	12時間	12時間	16時間	15時間	19時間	22時間	20時間

1) 粒径0.15mm以下および粒径0.05mm以下の占める割合(重量%)

2) ガーレ式透気度 単位：秒/空気量100ml

実施例 6

実施例 1 で得られたシート状脱酸素剤を9cm×9cmに切断し、その表面にシリコンアクリル樹脂エマルジョンを被覆後90℃で乾燥して、シリコンアクリル樹脂層を10g/m²被覆した。この皮膜の厚さは10μであった。得られたシート状脱酸素剤を切餅0.5kgと空気0.5とともにガスバリアー性の袋に密封し、25℃で保存した。袋内部の酸素濃度は12時間以外で0.1%まで減少した。その後25℃で1か月間保存したが餅への錆の転写はなく、しかも餅は良好に保存されていた。

実施例 7

実施例 1 で得られたシート状脱酸素剤を5cm×9cmに切断し、この片面に厚さ12μのポリエチレンテレフタレートフィルムと厚さ45μとポリエチレンフィルムとのラミネートフィルムを、他面にポリエチレン繊維からなる不織布であるタイベックを135℃で5秒間加圧加熱すること

により三層に積層したシート状脱酸素剤を得た。

かくして得られたシート状脱酸素剤を空気量0.5の系内に25℃で密封保持したところ、内部の酸素濃度は10時間で0.1%以下に達した。

実施例 8

種々の外層包装材料を用いて、実施例 7 と同様にして得られた三層に積層したシート状脱酸素剤で、実施例 7 と同じ条件で脱酸素性能を測定した。測定結果を第 2 表に示した。

第 2 表

	外層包装材料 (片面)	外層包装材料 (他面)	酸素濃度0.1% 到達時間
1	紙/有孔PE	PET/PE	21時間
2	PE不織布(タイ ベック)	ナイロン/PE	9時間

	外層包装材料 (片面)	外層包装材料 (他面)	酸素濃度0.1% 到達時間
3	PP不織布	PET/PE	10時間
4	PP不織布	ナイロン/PE	10時間
5	紙/ワリフ/有 孔PE	PE不織布(タ イベック)	8時間

PET：ポリエチレンテレフタレート

PE：ポリエチレン

PP：ポリプロピレン

実施例9

7cm×11cmの厚さ12μのポリエチレンテレフタレートフィルムと厚さ45μのポリエチレンフィルムとのラミネートフィルム(外層)の上に実施例1で得られたシート状脱酸素剤を5cm×9cmに切断したシート状脱酸素剤を置き、該シート状脱酸素剤の周辺部10mmをエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂で囲みさらにその上に7cm×11cmのポリエチレン不織布を置き、140℃、5秒間加圧加熱して周縁部を熱融着させた。

かくして得られた三層シート状脱酸素剤を空気量0.5の密閉系内に25℃で保存したところ7時間で酸素濃度が0.1%となった。

【第1図】



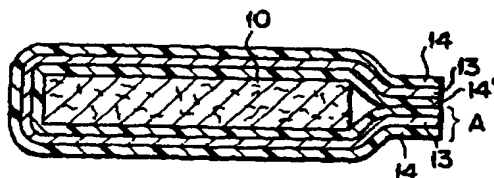
【第2図】



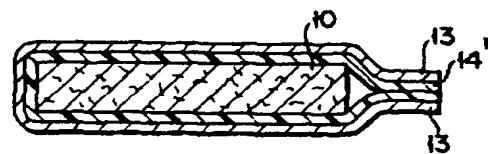
10.....シート状脱酸素剤

11.....酸素透過性樹脂の皮膜

【第3図】



【第4図】



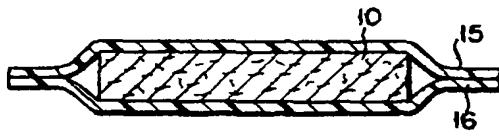
10.....シート状脱酸素剤

13.....通気性のフィルムまたはシート層

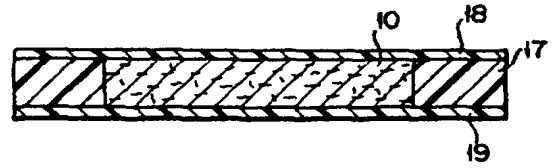
14.....有孔プラスチックフィルム層

14'.....有孔プラスチックフィルム層

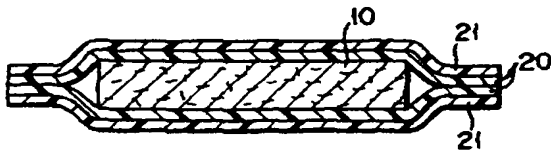
【第5図】



【第6図】



【第7図】



10……シート状脱酸素剤 15、21……透気性フィルムまたはシート 16……プラスチックフィルム
17……低軟化点樹脂 18、19……フィルムまたはシート 20……低軟化点樹脂層